

〈研究論文(學術)〉

## Poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitic acid)의 이미드화 반응

안영무

한성대학교 의류직물학과  
(1996년 2월 22일 접수)

## Imidization of Poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitic acid)

Young Moo Ahn

*Dept. of Clothing and Textiles, Hansung Univ., Seoul, Korea*  
(Received February 22, 1996)

**Abstract**—Poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitic acid) was prepared from pyromellitic anhydride with 4,4'-diamino diphenyl ether by means of low-temperature solution polymerization. The reaction was exothermic and very fast when carried out at room temperature. The synthesized poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitic acid) was converted to poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitimide) by thermal dehydrocyclization. FTIR analysis was widely used as a means of determining the course of imidization from intensity of characteristic bands of the imide ring at  $1790\text{cm}^{-1}$  and  $1490\text{cm}^{-1}$ . The density of poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitimide) was higher than poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitic acid) indicating the greater crystallinity, perhaps because of the reduction of molar volume of polymers

### 1. 서 론

방향족 폴리이미드는 높은 열적안정성, 열저항성, ionizing radiation과 유기용매에 대한 높은 안정성을 갖고 열분해전에 상전이와 연화를 받지 않는다. 그 이유는<sup>1,2)</sup>

1. 중합체 주쇄내에 벤젠고리가 많이 있으므로 분자쇄가 강직 해져서 분자쇄의 유동성과 회전성에 방해를 받아 가교와 같은 안정화 효과를 갖는다. 그러므로 용점이 높다.

2. 중합체 내의 이중결합에 의한 conjugation 때문에 분자간 결합력이 강하여 고온에서도 화학변화가 어렵다.

3. Fig. 1에서와 같이 분자간의 극성결합력에 의한 상호작용 때문에 중합체 상호간 구속을 받아 분자들이 충전되어 용해성이 떨어지는 반면 높은 용점을 갖는다.

4. 이미드기 자체가 5각 고리형태 이므로 중합체는 step ladder구조이므로 recombination에 의해 중합체가 절단 되어도 분리될 확률이 줄어든다.

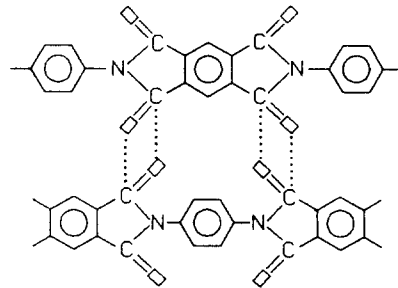


Fig. 1. Interaction between polyimide chain.

본 연구에서는 pyromellitic dianhydride와 4,4'-diamino diphenyl ether를 저온 용액중합에 의해 poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitic acid)[

PAA]를 합성하였고 이것을 열적인 방법에 의해 탈수고리화반응을 시켜 poly(4,4'-diphenyl ether pyromellitimide)[PI]를 얻었는데 그 과정을 FTIR을 이용해서 탈수고리화 kinetics를 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

4,4'-diamino diphenyl ether[POP]는 진공증류 하여 사용하였고, pyromellitic dianhydride[PMDA]은 무수아세트산으로 재결정하고 225℃에서 2회 진공승화시켜 사용하였다.

4,4-디메틸포름아미드[DMF], 무수아세트산 등은 시약에 molecular sieve(4Å 1/16 inch)를 넣고 수일간 방치하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

### 2.2 PAA고분자의 합성

PAA를 제조하는 반응 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 저온 용액중합에 의해 PMDA와 POP가 중합된다. 그 합성과정은 다음과 같다.



Scheme 1. Preparation of PAA.

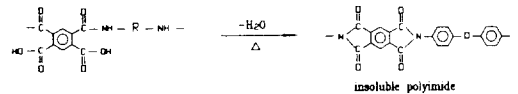
기밀교반기, 질소주입구 및 온도계 등이 장착된 250ml 4구 플라스크에 질소를 유입시키고 플라스크 내부벽에 있는 수분을 완전히 제거하기 위해 열풍 건조기를 사용하였다. 용매인 DMF를 78.62ml와 피리딘 6.585ml를 부가한 뒤 POP 3.819g을 넣어 완전히 녹이고 중합계의 온도가 23℃가 되도록 하였다. 이어서 가는 분말상태로 준비한 PMDA를 4.16g 부가하고 강하게 교반시켜 주었다. 이때 발열 부가반응이 일어나서 최고 39℃까지 온도가 상승하고 점성도 증가하였다. 이것을 5시간정도 계속 교반을 시켜주어 중합반응을 완료시킨 다음 이 고분자 용액을 필요로 할 때 까지 밀봉하여 저온에 보관하였다.

### 2.3 PAA의 PI로의 전환

PAA용액을 유리판에 얇게 도포시키고 상온에서 진공건조시켜 용매인 DMF를 날려보내 필름을 만들었다. 이 필름을 벗겨내어 틀에 클램프로 고정시킨 다음 산화나 부반응을 방지하기 위해 Table 1과 같이 질소기류 하에서 완만한 조건으로 처리하였다.<sup>5,9)</sup> PAA가 PI로 전환될때 탈수고리화 반응이 일어난데 그 과정을 Scheme 2에 나타내었다.

Table 1. Program for thermal conversion of PAA to PI

Temperature (°C)	Time (min.)	Condition	Physical form
100	60	N <sub>2</sub> gas atmosphere	film
150	〃	〃	〃
200	〃	〃	〃
250	〃	〃	〃
300	〃	〃	〃
320	20	〃	〃



Schem 2. Conversion reaction of PAA to PI.

### 2.4 제촉정 방법

#### 2.4.1 대수점도의 측정

대수점도( $\eta_{inh}$ )는 DMF용매에 PAA를 0.5g/dl의 농도로 녹이고 Cannon Fenske No.150의 점도계로 일정량의 용액을 채취하고  $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 의 항온 수조에서 유출시간을 측정한 후 다음 식에 의해 구하였다.

$$\eta_{rel} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

$\eta_{rel}$  : 상대점도

C : 용액농도 (g/dl)

#### 2. 4. 2 적외선 분광분석

PAA용액을 유리관위에 1ml.정도 얇게 도포시켜 필름을 얻어내고 Mattson Instrument사의 Alpha Centauri FTIR spectrometer에 의해 측정하였다. 주사횟수는 8회, 분해능은  $4\text{cm}^{-1}$ 의 조건으로 측정하였다.

#### 2. 4. 3 이미드화도의 측정

quartz tube (내경 12.5mm, 외경 15mm)내에서 두께가  $7\mu\text{m}$ 인 PAA필름을 넣고 공기중의 산소를 제거해주기 위하여 질소기류를 흘려주었다. 바늘구멍이 난 실리콘 마개를 닫고 thermocouple에 의해 온도 조절이 되는 오일bath에 넣고 스텝워치로 시간을 잰다. 일정시간이 경과하면 이 시료를 꺼내어 얼음bath에 넣어 급냉시키고 FTIR의 흡광도에 의해 이미드화도를 계산하였다.

#### 2. 4. 4 밀도측정

xylene(순도 99%, 밀도 0.86)과 사염화탄소(순도 99%, 밀도 1.6)를 연속적으로 혼합비를 달리하여 밀도구배관에 채우고  $23^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였다. 측정 시료는 xylene용매에 침지시키고 aspirator로 시료 내의 기포를 완전히 제거한 다음 측정하였다.

#### 2. 4. 5 열분석

열분해에 대한 분석은 Perkin-Elmer Thermal Analyzer를 이용하여 질소가스를  $50\text{ml}/\text{min}$ 으로 유입시켜주고, 승온속도는  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 측정하였으며 시료의 무게는 10-15mg이 되게 하였다.

#### 2. 4. 6 핵자기 공명 분광분석

시료를 DMSO-d<sub>6</sub>에 녹여서 Varian사의 FT-80A NMR Spectrometer 80MHz기기로 측정하였다.

#### 2. 4. 7 X-선 회절분석

X-선 회절분석은 Rigagu X-ray diffraction Model, CN 2013을 사용하여 사용하였다. 전압 40kV, 전류 20mA를 사용하여 발생시킨  $\text{CuK}\beta(1.54\text{ \AA})$ 선을 사용하였으며, nickel filter로 X-선을 여과하여 사용하였다. 시료는 필름상태로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1 PAA와 PI의 중합체의 확인

Fig. 2는 PAA와 PI의 적외선 흡수 스펙트럼을

나타내었다. (a)는 PAA의 경우인데 전반적인 흡수대는 대체로 broad하였으며  $3,300\text{cm}^{-1}$ 에서 약간의 수소결합을 갖는 N-H 흡수대가 나타났고  $1650\text{cm}^{-1}$ 에서는 secondary아미드 결합의 특성흡수대가 나타났다. (b)는 PI의 경우인데 전반적인 흡수대는 sharp하였고,  $3,300\text{cm}^{-1}$ 와  $1650\text{cm}^{-1}$  등과 같은 PAA의 특성흡수대가 사라졌고, 이미드의 C=O기를 나타내는  $1,780\text{cm}^{-1}$ 의 신축진동,  $1,375\text{cm}^{-1}$ 의 axial vibr.,  $720\text{cm}^{-1}$ 의 out of plane vibr. 등의 흡수대가 나타났다.

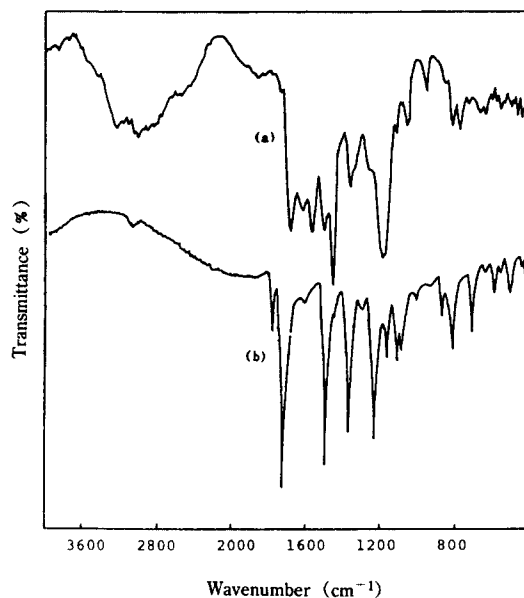


Fig. 2. Infrared spectra of PAA(a) and PI(b).

#### 3. 2 PAA의 PI으로의 열적 탈수 고리화반응

모든 PAA의 이미드화 반응은 필름상태에서 실시하였는데 이미드화된 필름의 상태는 연노란 갈색이었고 brittle하였다.

Fig. 3은 PAA필름을  $173^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 열처리 시간에 따라 나타나는 FTIR의 흡수스펙트럼의 높은 wavenumber영역을 보여준 것이다.  $3,502\text{cm}^{-1}$ 는 N-deuteration에 의한 연구에 의해 밝혀진 결과 이미드고리에 있는 C=O 이중결합의 sym. stretching band( $1,780\text{cm}^{-1}$ )와 asym. stretching band( $1,725\text{cm}^{-1}$ )들이 combination된 흡수대이다<sup>10)</sup>. 이

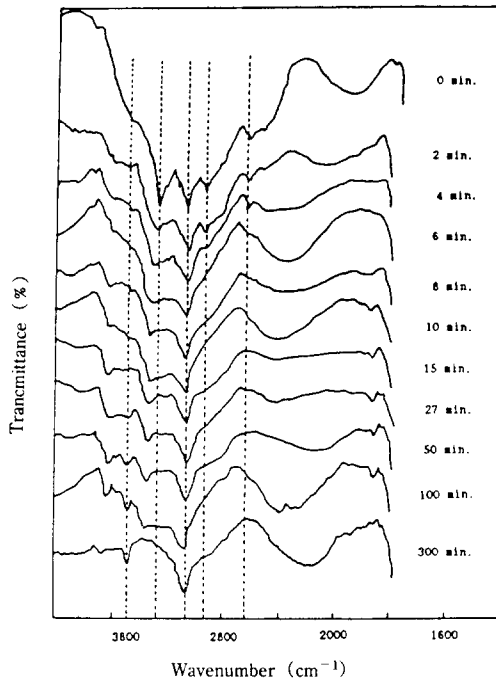


Fig. 3. Infrared spectra of PAA heat-treated at 173°C in the high wavenumber region.

흡수대는 열처리가 진행됨에 따라 이미드 고리가 생기게 됨으로 이 흡수대의 강도가 점점 커졌다. 3,300cm<sup>-1</sup>부근에서 나타나는 흡수대는 아미드 결합의 N-H신축진동 흡수대인데 이 흡수대는 열처리에 의해 탈수 고리화 반응이 진행 됨에 따라 아미드 흡수대가 사라지므로 점차 감소되었다. 3,080 cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 PAA분자쇄 내에 존재하는 방향족 고리의 C-H신축진동 흡수대인데 이 흡수대는 열처리 전이나 후에도 이 흡수대의 강도변화는 없었다. 2,950cm<sup>-1</sup>는 PAA에 잔존해 있는 DMF의 C-H신축진동 흡수대인데 이 흡수대는 이미드화 됨에 따라 용매가 발산 되면서 이 흡수대가 점점 감소하다가 완전히 사라졌다. 2,630cm<sup>-1</sup>는 PAA 중 카르복시기의 O-H신축진동 흡수대이다. 이 흡수대는 열처리에 의해 탈수 고리화반응이 진행 됨에 따라 점차 감소되었다. 이와같이 PAA필름을 열처리시키면 시간이 경과함에 따라 적외선 흡수 스펙트럼의 흡수대들이 변하는데 이 흡수대들에 의해 PAA의

이미드화에 대한 분석을 하였다<sup>11)</sup>.

흡광도는 식(1)과 같은 Lambert-Beer법칙을 이용하여 구할 수 있고, absorbance ratio(B)는 기준흡수대와 특정흡수대의 흡광도의 비를 이용한 식(2)에 의하여 구할 수 있다. 이때 동일한 스펙트럼에서 기준흡수대와 특정흡수대를 취했으므로 농도와 시료 두께에 대한 영향을 거의 배제할 수 있었다.

$$A = \epsilon cl = \log \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (1)$$

- A : 흡광도
- $\epsilon$  : 분자 흡광계수 (l/g · cm)
- c : 시료농도 (g/l)
- l : 시료 투과두께 (cm)
- $I_0$  : reference cell을 통과한 적외선 조사강도
- I : 시료를 transmitted한 적외선의 강도

$$\text{Absorbance ratio}(B) = \frac{A_1}{A_2} \dots\dots\dots (2)$$

- $A_1$  : 1780cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도
- $A_2$  : 1490cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도
- t : 열처리 시간

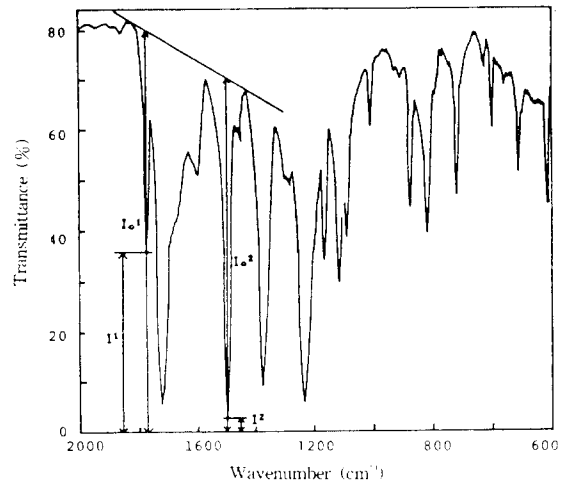


Fig. 4. Method for construction of a baseline at infrared spectrum of cured PI.

Fig. 4는 PI의 FTIR인데 Lambert-Beer법칙을 이용하여  $I_0$ 와  $I$ 를 구하기 위해 baseline을 작도하는 방법을 나타낸 그림이다<sup>2)</sup>. 이 적외선 흡수 스펙트럼에서 보면  $1490\text{cm}^{-1}$  흡수대가 벤젠고리의 C=C 결합의 흡수대이므로 이미드화되기 전이나 후에도 변하지 않는 흡수대이므로 이 흡수대를 기준흡수대로 삼았고,  $1790\text{cm}^{-1}$  흡수대는 이미드 고리의 C=O 흡수대 이므로 이미드화 됨에 따라 이 흡수대의 상대적인 강도가 커지므로 이들 흡수대의 비에 의해 absorbance ratio(B)를 구하였다.

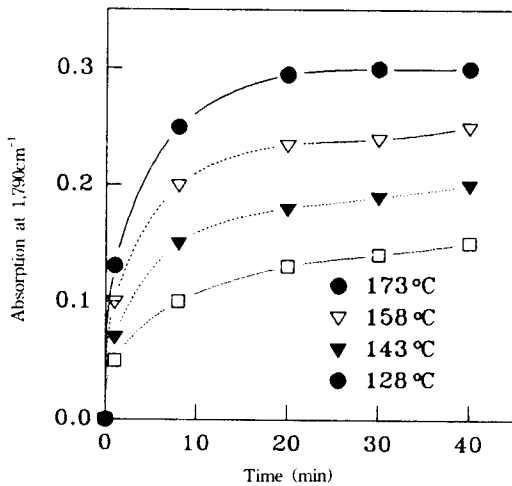


Fig. 5. Absorption ratio versus time at 4 temperatures of PAA film of  $7\mu\text{m}$  thickness.

Fig. 5는 PAA용액을 유리판에 도포시키고  $85^\circ\text{C}$ 에서 진공 oven에서 24시간 건조시켜  $7\mu\text{m}$ 두께의 필름으로 만든 시료를  $173$ ,  $158$ ,  $143$ ,  $128^\circ\text{C}$ 의 온도에서 각각 열처리 시켰을때  $1790\text{cm}^{-1}$  흡수대의 absorbance ratio(B)가 시간이 경과 함에 따라 증가하는 것을 보여준 것이다. 이 그림에서 보면 초기에  $1790\text{cm}^{-1}$  흡수대의 absorbance ratio(B)의 증가 정도가 크게 일어났지만 시간이 갈수록 이 absorbance ratio(B)의 증가 정도가 감소되었다. 그 이유는 PAA분자가 이미드화 될수록 분자쇄가 stiff해지므로 activation entropy가 감소하기 때문에 이미드화 반응이 점차 어려워지고, 또한 Ginsburg의

보고<sup>13)</sup>와 같이 이미드화 반응 초기에는 필름내에 잔존해 있는 용매가 고분자쇄의 유동성을 유지시켜 주고 수분의 방출을 도와 주는데, 시간이 경과할수록 그러한 작용이 어려워지기 때문인 것으로 생각된다. 이 그림에서 온도에 따른 변화를 보면  $128^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 해주면 이미드화 속도가 느리고 40분이 경과한 뒤에도 25% 정도밖에 이미드화가 일어나지 않았지만,  $143^\circ\text{C}$ 에서 40분 후에 51% 정도,  $158^\circ\text{C}$ 에서 열처리하면 이미드화 속도가 빨라지고 40분 후에 72% 정도 이미드화 되었다.  $173^\circ\text{C}$ 에서 열처리하면 이미드화 속도가 가장 빨랐고 40분 뒤에는 80% 정도 이미드화 되었다.

PAA필름에 DMF용매가 함유 되어 있다는 것은 Fig. 3의 적외선 흡수 스펙트럼에 의해서 확인했지만 mass 분광분석, NMR 스펙트럼, 열중량 분석 등을 이용하여 정량적으로 분석해 보았다. Fig. 6은 PAA를 mass분광분석에 의하여 상온에서  $300^\circ\text{C}$ 까지 승온시킬때 방출되는 수분과 DMF의 상대적인 양을 측정하였다. 이 그림의 (a)는 DMF의 방출량이다. 온도가 증가 할수록 DMF의 방출량이 증가하다가  $150\text{--}220^\circ\text{C}$ 사이에서는 더 많은 DMF가 방출되었는데  $220^\circ\text{C}$  이후부터는 DMF의 방출량이 줄어 들었다. (b)는 수분의 방출량을 보여주고 있다.  $120^\circ\text{C}$ 부터 수분의 방출량이 점진적으로 증가하며 온도가 높아져도 계속 증가하고 있음을 보여주었다. 이것은 초기에 PAA필름상에 흡착된 수분이 방출되다가 온도가 높아짐에 따라 탈수 고리화반응이 진행되어 수분을 방출하기 때문이다.

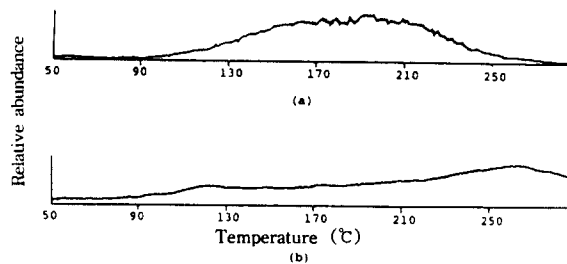


Fig. 6. Evolved gas of DMF(a) and  $\text{H}_2\text{O}$ (b) measured by mass spectroscopy.

Fig. 7은 Py- $d_6$ 에 PAA를 용해시켜서 핵자기공

명분석한 결과인데 여기에서 2.79와 2.94ppm에서 DMF피크가 나타났다. 다른 피크들과 DMF피크의 적분치를 계산한 결과 PAA는 고분자 1mol당 DMF가 0.39mol이 포함되어 있다는 것을 알았다.

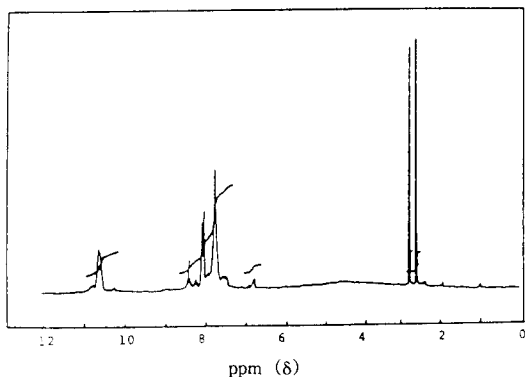


Fig. 7. NMR spectrum of PAA.

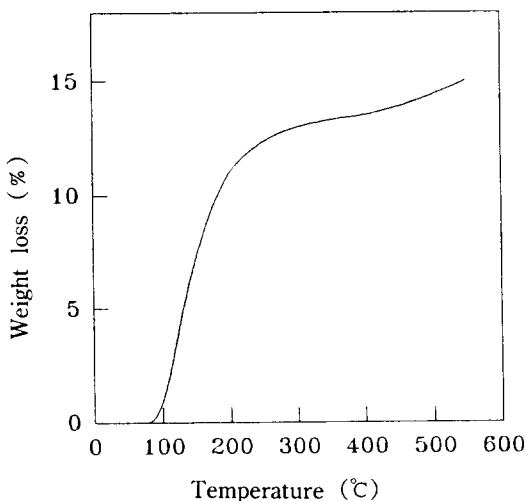


Fig. 8. Weight loss of PAA during heating with 10°C/min.

Fig. 8은 언급한 건조방법에 의하여 얻은 PAA 시료를 열중량 분석한 결과인데 100-400°C까지 일어난 중량감소는 13.5%로 나타났다. 만약 PAA중합체가 완전히 이미드화 되었다면 수분 방출에 의해 8.61%의 무게감소가 일어나야 할 것이다. 그러나 Fig. 6의 mass분광분석에 의하면 상기와 같이 탈수에 의존한 계산치의 중량 감소량을 초과한 물질의

대부분이 DMF라는 것을 알 수 있었으므로 계산에 의하여 PAA는 고분자 1mol당 DMF가 0.40mol이 포함되어 있다는 것을 알았다. 이와같이 PAA분자가 용매인 DMF를 함유하고 있는 것은 Fig. 9와 같이 수소결합에 의해 착체를 형성하기 때문이라고 생각된다.

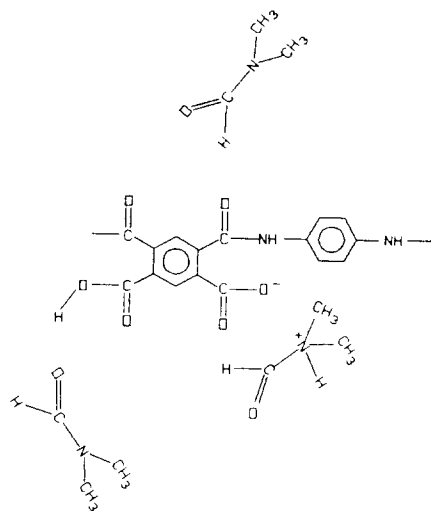


Fig. 9. Complex formation of DMF with PAA through hydrogen bonding.

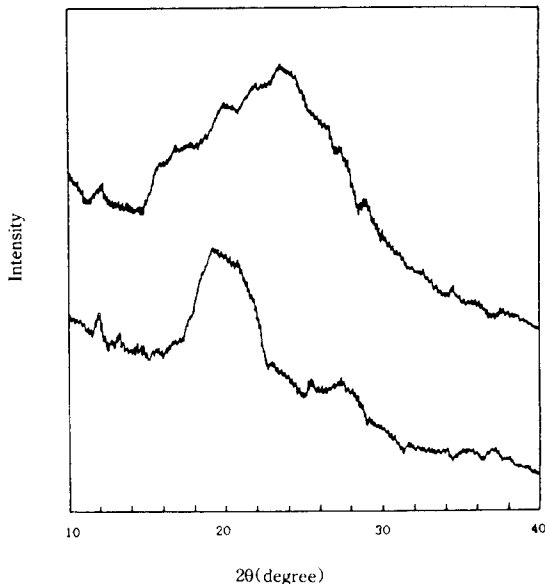


Fig. 10. X-ray diffraction intensities of PAA (a) and PI(b).

### 3.4 밀도

PAA와 PI의 밀도를 측정한 결과 PAA는  $1.391 \text{ g/cm}^3$ 이고, PI는  $1.423 \text{ g/cm}^3$ 으로 나타났다. 즉 PI가 PAA의 밀도보다 더 컸다. 그 이유는 PAA가 PI로 전환될때 탈수 고리화 반응에 기인하여 고분자쇄가 충전되어 고분자의 몰부피가 감소되므로 PAA보다 PI의 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 10은 PAA와 PI의 X-선 회절 분석결과인데 PAA가 PI로 이미드화되면 상기와 같은 이유 때문에 결정성이 커진 것을 보여주고 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 pyromellitic dianhydride와 4,4'-diamino diphenyl ether을 2단계 저온 용액중합에 의해 PAA를 합성하였다. 이것을 열적인 방법에 의해 탈수고리화반응을 시켜 PI를 얻었는데, FTIR을 이용해서 이미드화 반응과정에 대한 탈수고리화 kinetics를 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 이무수산과 디아민의 중합반응은 아민기가 무수산기를 공격하는 아실화 반응인데 이 반응은 매우 빠른 발열반응이었다.

2. PAA 필름을 충분히 진공건조시켰다 하더라도 중합체와 DMF간에 complex를 형성하여 PAA분자 1mol당 DMF가 0.40mol이 포함되어 있다는 것을 알았다.

3. PAA를 PI로 탈수고리화 반응을 시킬때 반응 속도에 대하여 알아보기 위하여 온도를  $173^\circ\text{C}$ ,  $158^\circ\text{C}$ ,  $143^\circ\text{C}$ ,  $128^\circ\text{C}$ 로 각각 하였을때 40분 경과후 각각 80%, 72%, 51%, 25%로 이미드화반응이 일어났다.

4. PAA가 이미드화 됨에 따라 결정성이 커지고 밀도가 증가하였다.

## 참 고 문 헌

1. G. N. Babu and S. Samant, *Eur. Polym. J.*, **17**, 421(1981)

2. G. N. Babu and S. Samant, *Makromol. Chem.*, **183**, 1129(1982)
3. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev and L. A. Laius, "Polyimides-Thermally Stable Polymers"(W. W. Wright, ED), Plenum, p. 2(1987).
4. J. W. Verbicky, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 12, p. 364(1986).
5. V. V. Korshak, Y. G. Urman, S. G. Alekseeva, I. Y. Slonim, S. V. Vinogradova, Y. S. Vygodskii and Z. M. Nagiev, *Makromol. Chem. : Rapid Commun.*, **5**, 695(1984)
6. S. G. Alekseyeva, S. V. Vinogradova, V. D. Vorob'yev, Y. S. Vygodskii, V. V. Korshak, I. Y. Slonim, T. N. Spirina, Y. G. Urman and L. I. Chudina, *Vysokomol. Soyed.*, **A21**, 2207 (1979)
7. V. M. Denisov, V. M. Svetlichnyi, V. A. Gindin, V. A. Zubkov, A. I. Koltsov, M. M. Koton and V. V. Kudryavtsev, *Vysokomol. Soyed.*, **A21**, 1498(1979)
8. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev and L. A. Laius, "Polyimides-Thermally Stable Polymers"(W. W. Wright, ED), Plenum, p. 14(1987).
9. I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Wiley & Sons, p. 5 (1980).
10. E. Butta, S. D. Petris, and M. Pasquini, *J. Appl. Polm. Sci.*, **13**, 1073(1969)
11. V. V. Korshak, G. L. Berestneva, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, A. N. Lomteva, L. I. Komarova, and Yu. B. Zimin, *Vysokomol. Soyed.*, **A23**, 818(1981)
12. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, p. 241(1980).
13. K. L. Mittal, "Polyimides", Plenum Press, Vol. 1, p. 237(1984).